



Title	コンクリートモルタル試料中の様々な損傷とその原因
Author(s)	森吉, 昭博
Citation	月刊建築仕上技術, 50(593), 92-96
Issue Date	2024-12-13
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/93766
Type	journal article
File Information	Moriyoshi_50_593_p92_text.pdf



コンクリートモルタル試料中の様々な損傷とその原因

北海道大学名誉教授 森吉 昭博

1. まえがき

セメントコンクリートには劣化、亀裂、砂利化等の様々な損傷が発生する。一般にセメントコンクリートは有機物の炭酸ガスで劣化するが、炭酸ガスによる劣化の速度は20mm/10年とされている。しかし、実際にはセメントコンクリートは炭酸ガス以外の有機物で極めて短期間で劣化、亀裂、砂利化等が発生し、30年で200mm以上の深さまで、コンクリートが劣化することが、フェノールフタレン塗布の結果から分かっている。

しかし、これらのコンクリートの著しい損傷の原因は詳しく論じられていない。

本研究はコンクリートモルタル試料中の様々な損傷の原因について述べている。

2. モルタル試料の作製について

本研究に用いたモルタル試料は以下の2種類である。

1つは世界中で市販されている普通セメント(日本、中国、アメリカ、イタリア、ドイツ、ペルー、カザフスタン)を集め、それを使ったモルタル試料(2×2×2cm, セメント:豊浦砂=1:2, 水セメント比=50%)を厚さ1cmの2層打ちで作成し、これらにマイクロフォーカスCTスキャナー(Shimadzu Corporation, inspeXio, SMX-22CT)を用いて、打設30日後の8種類のモルタル試料中の亀裂、劣化、砂利化について検討した(Moriyoshi A., PLOS ONE, 16(5), 2021, e0249761)。これらの市販の普通セメントにはセメント製造時に燃えなかった極微量のフタル酸エステル化合物(Phthalates: Ps)とリン化合物(Phosphates: PPs)が含まれていた。Psはセメント製造時の廃プラスチック、廃タイヤ等に含まれており、一方PPsは都市焼却灰や肉骨粉に含まれていた。

これらのモルタル試料は表面近くで発生する「層間剥離現象」を解明するため、CTスキャナー(512Pixel)を使って試料の「側面」から撮像した画像を利用した。また

同じ試料でモルタル試料中の「砂利化現象」を解明するため、同じ装置(1024Pixel)を使ってモルタル内部の砂利化現象について試料の表面から撮像し、砂利化について検討した。この1024Pixelの「装置」は512Pixelの装置のほぼ4倍の高精度装置である。また市販の普通セメントを使ったモルタル試料では標準セメントとして、日鉄ポルトランドセメント(日鉄普通)を使った。また試料内部の有機物を特定するため、この日鉄普通セメントについて内部の有機物をソックスレー抽出器とクロロフォルムで有機物を除去したセメント(日鉄抽出)も利用した。また、有機物の特定や亀裂を特定するため、カザフスタンの普通セメント(カザフ普通)も利用した。

また2つ目の試料はこれとは別に小樽の北防波堤を作った廣井勇教授が120年前に作成したモルタル試料である。モルタル試料(120年間室内の空中で保管:厚さ2.2、長さ8cm、幅4.5cm、瓢箪型、セメント:火山灰:砂=1:0.5:3, 水セメント比=44%)は上の新設のモルタルの実験結果と古いモルタル試料の劣化の程度を比較するために使用した。この試料の撮像では1024Pixelの高精度型のCTスキャナーを使用し、撮影は試料表面からも行った。この120年モルタル試料のセメントは製造時に上記のモルタル試料で使われたような廃プラスチックや肉骨粉は使われておらず、このセメント製造では石灰岩、粘土および珪石のみでセメントが製造されていた。

3. モルタル試料の内部の損傷

以上の装置から市販されていたセメント(日鉄普通セメント)中の有機物であるフタル酸エステル化合物(Phthalates: Ps)、リン化合物(PPs)、AE減水剤(AE: 0.25%)が原因とみられる劣化した黒い物質、亀裂、砂利化が観測された。このため、これらのCTスキャナーの画像の「黒い物質の形状と有機物との関係」について検討した。

図1の側面のCT画像と図2の試料内部の表面からの

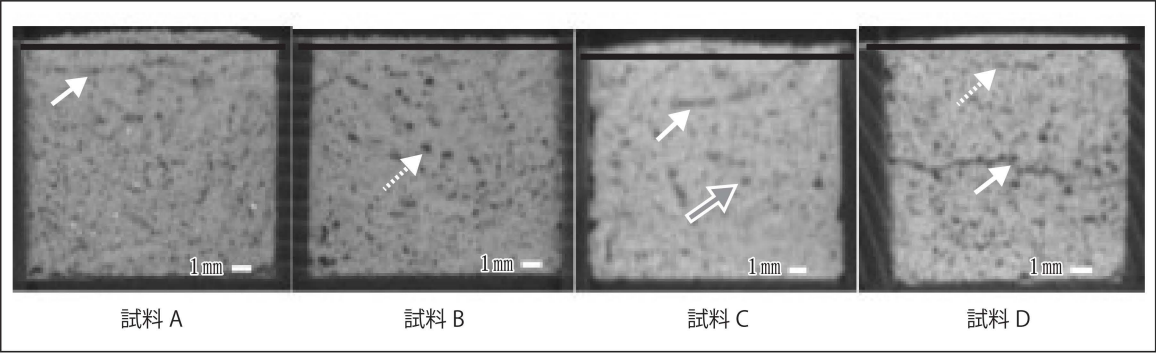


図1 試料 A(日鉄普通)、試料 B(日鉄抽出)、試料 C(日鉄抽出 +AE 減水剤)、試料 D(カザフ普通)の各試料の側面からのCT画像(512 Pixel)。
これらの試料表面近くの黒い線は試料の膨張の基準を示す。

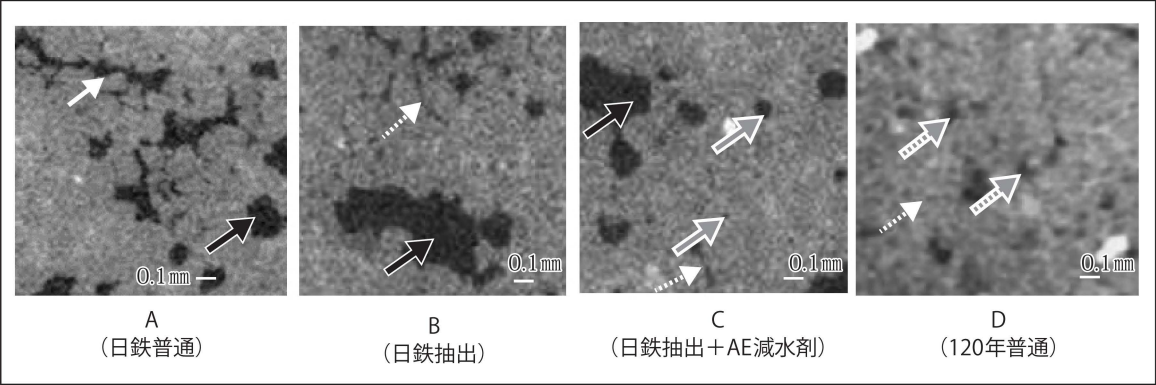


図2 3種類の新設モルタル試料(試料 A, 試料 B, 試料 C)と120年経過したモルタル試料 D(120年モルタル)の試料表面からの画像(1024 Pixel)

CT画像の2つの画像について黒い物質(有機物による試料の損傷)の「形状」について検討した。

表1は試料A(日鉄普通)、試料B(日鉄抽出)、試料C(試料B + AE減水剤)、試料D(カザフ普通)の有機物(フタル酸エステル化合物(Ps)、リン化合物(PPs)、AE減水剤(AE))の有無と濃度、打設後30日における各試料の膨張率、および黒い物質となった有機物による劣化の程度(劣化の面積 : Degree of deterioration : DD値)を示す。DD値の測定は2次元のCTスキャナーの画像と日本Rover社のImage-Pro Analyzer 7.1を使用した。

本研究では3種の有機物(フタル酸エステル化合物(Ps)、リン化合物(PPs)、およびAE減水剤(AE))だけが試料の劣化(CT画像が黒くなる原因)に関係していると考えた。

図1よりフタル酸エステル化合物(Ps)が多いモルタル試料A(市販の日鉄普通セメント)とAE減水剤が混合されたモルタル試料C(日鉄抽出+AE減水剤)および試料D(カザフ普通)では512Pixelの装置で試料の側方から見ると、水平亀裂(白い矢印)が明確に入っていて、図1において、その亀裂の方向は試料の表面に対して水平方向となっていた。これらの亀裂は試料D(カザフ普通以

表1 3種類の試料のフタル酸エステル化合物(Ps)、リン化合物(PPs)、AE減水剤(AE)の有無、Psの量、打設30日の各試料の膨張量および劣化の程度を示す DD値

試 料	A*	B*	C*
日鉄普通セメント(市販)		試料 A から有機物除去	試料 B+AE減水剤(Pozolith70)
有機物	フタル酸+リン	リン	リン+AE減水剤
フタル酸量(μg) μg/(10gのセメント)	119	3	3
膨張量(%)	6.8	0	4.2
DD 値(%)	3.1	4.9	4.5

*: リン化合物含有

外では試料の表面に近い箇所で発生していた。この亀裂は層間剥離を示していると思われる。

モルタル試料(試料 A, B, C, D)の打設後30日においてCTスキャナー(512Pixel)で側面から撮像した画像で試料上部の水平の黒い線より上の部分は試料の膨張の程度を示す。ここで試料B, 試料Dにおける白い点線の矢印はフタル酸エステル化合物(Ps)の濃度が低いこ

とを示している。しかし、白い実線の矢印の亀裂はモルタル試料A(日鉄普通)およびモルタル試料C(抽出+AE減水剤)および試料D(カザフ普通)に示す白い矢印(実線および点線)の層間剥離(Delamination: 剥離)による亀裂が試料の内部で発生していることを示す。これより試料内部の層間剥離による亀裂はフタル酸エステル化合物(Ps)(試料A: 日鉄普通)およびAE減水剤(試料C: 日鉄抽出+AE減水剤)が関係していることを示している。ここでAE減水剤の添加によるモルタル試料の劣化は黒が薄く、その薄くなった物質はCT画像では水分が多く、非晶質となるため、AE減水剤(AE)の劣化は周りが白で縁取りされた実線の矢印で示す。

CT画像中の「劣化した黒い物質の有機物」の特定は以下のように行った。

ここでフタル酸エステル化合物は図2の4つの試料(試料A(日鉄普通)、試料B(日鉄抽出)、試料C(日鉄抽出+AE減水剤)、試料D(カザフ普通)の1024Pixelの画像(試料表面から撮影した画像)と表1と図2から以下ことが分かった。図2のモルタル試料の平面で「アメーバのような形」の黒い模様(白い実線および白い点線の矢印)が試料A、試料B、試料C、試料Dで観察された。これらの画像から「黒い模様」はフタル酸エステル化合物(Ps)と特定した。特に試料A(膨張率: 6.8%), および試料D(カザフ+AE減水剤: 膨張率6.1%)でこの模様は顕著であった。試料C(抽出+AE減水剤: 膨張率4.2%)であった。その他の6か国の試料の膨張率はドイツのセメントを使った試料(Holcim)で3.3%を筆頭にその他は1~2%であった。

これらの結果からフタル酸エステル化合物(Ps)およびAE減水剤は硬化時に水を多量に吸ってモルタル試料は膨張し、計時変化と共に試料中のその水分が徐々に抜けて試料に収縮亀裂が入ったと思われる。これより、セメントモルタル試料の膨張率を調べると、モルタル試料中のフタル酸エステル化合物(Ps)の混入の程度が分かれると思われる。

ここで「抽出」とは日鉄普通セメントに対してソックスレー抽出器とクロロフォルムを使ってセメント中の有機物を抽出したセメントであり、抽出+AE減水剤(AE)とは有機物を抽出したセメントにAE減水剤を「混練」したモルタル試料である。

本研究ではセメント中の有機物は有機物のフタル酸エステル化合物(Phthalates: Ps)とリン化合物(phosphates: PPs)の2種類しか存在しないと仮定した。

これらの画像からフタル酸エステル化合物(Ps)の形

状は試料の平面で平となり、試料の側面からその形状は線状となっている。しかし、リン化合物(PPs)とAE減水剤(AE)の形状は黒く丸い形を示している。このうちリン化合物(PPs)は空隙と同じくらいの「黒の塊」であるが、AE減水剤やNPsは薄黒い色をしている。これらの2種の「薄黒い物質」は、水分が多い非晶質物質になっていると思われる。これより図2で試料A、試料B、試料Cで「黒くブロック状の塊」(黒矢印)はリン化合物(PPs)と特定した。これより図2の試料Cの白く縁取りされた実線の「薄くて黒い丸い形」はAE減水剤(AE)、試料Dの白く縁取りされた点線の矢印の「薄くて黒い丸い形」はNPsとして判定した。これは120年モルタル試料が作成されたとき、まだウインドウオシヤ液(NPs)が使われていなかったためである。

これは試料Dのリン化合物(PPs、白く縁取りされた点線の矢印)は試料A、試料B、試料Cの黒い実線の矢印のリン化合物とは異なり、通常のセメント中にあるリン化合物(PPs)はなく、エンジンの極圧添加剤として使われていたリン化合物(PPs)が大気中に存在していたと思われる。

次にコンクリートの「砂利化の原因」を調べるため、CTスキャナー(1024Pixel)で撮影した画像で3種のモルタル試料(A, B, C)と120年のモルタル試料D(120年普通)の表面から深さ10mmの箇所を試料表面でのCT画像の解析を行った(図2参照)。

これよりコンクリートの砂利化は有機物であるフタル酸エステル化合物(Ps)、リン化合物(PPs)、およびAE減水剤(AE)による黒い劣化箇所の中に細かい白い粒子(0.05mm)が画像を拡大すると独立して多数見られた。これはコンクリートが内部で「砂利化」したことを示している。これより、Ps, PPs, AE減水剤のすべての有機物によってコンクリート試料は砂利化していることを示している。

図2は3種類の新設のモルタル試料(試料A, B, C; 打設後30日)と120年経過した普通モルタル試料Dの試料表面から1cm奥の表面のモルタル試料の黒い非晶質の形状を1024Pixelの画像で示す。ここで白い点線の矢印(試料B, 試料C, 試料D)はフタル酸エステル化合物(Ps)の濃度が低いことを示し、試料Dの白く縁取りされた点線の矢印は以下に示すNPs(SPNE*: ノニルフェニル)の濃度が低いことを示している。また、ここで白い実線の矢印はリン化合物(PPs)を示し、周りが白く縁取りされた実線の矢印(試料C)はAE減水剤(AE)を示している。

試料(C)で周りが白く縁取りされた実線の矢印はAE減水剤(AE)中のPozzolite 70と思われる。

*SPNES : Sodium Polyoxyethylene Nonylphenyl Ether Sulfate, NPs : NonylPhenols, 1985年にウインドウガラス液の界面活性剤の世界規格として認定された。

4. 有機物による各損傷の相互関係

これらの3種類の有機物(フタル酸エステル化合物(Ps)、リン化合物(PPs)、AE減水剤(AE))による試料の各損傷の相互間の関係について検討した。

有機物を抽出するソックスレー抽出器とクロロフォルムの装置ではリン化合物(PPs)は抽出できない。しかしこのセメントA(日鉄普通セメント)にはICP(発光分光分析)装置の試験よりリン化合物(PPs)がセメント量に対して0.12%含有していた。従って、試料A、試料B、試料Cにはリン化合物(PPs)が同じ量だけ含まれていたと思われる。

ここで、試料A、試料B、試料Cのリン化合物(PPs)を示す黒い物質の「PPsの形状」はこの3種の試料ですべて同じ形状ではない。しかし、試料Bにはフタル酸エステル化合物(Ps)がほとんど入っておらず、リン化合物のみが入っていると思われる。このため試料Bのリン化合物(PPs)の「黒く、丸い物質」はリン化合物(PPs)「単体」ではこのような形状をしていると思われる。試料Bのリン化合物(PPs)の「黒い物質の濃度」が濃いため、この黒い物質は「空隙」になっていると思われる。この結果から、リン化合物(PPs)は試料中のカルシウム成分と化学反応し、水溶性のリン酸カルシウムに変化していると思われる。このため、試料の内部からリン酸カルシウムが外部に溶出し、その箇所が「空隙」のように試料B(単体)のCT画像では「黒くなっている」と思われる。

2つの試料(試料A、試料C)の打設30日後の試料の膨張が大きいこと(膨張率; 試料A: 6.8%, 試料C: 4.2%)から、層間剥離現象と試料の膨張には関係があると思われる。またリン化合物(PPs)は亀裂と関係ないが試料の劣化と密接に繋がっていることが明らかとなった。しかし、試料の中の層間剥離現象による亀裂は劣化(DD値)とは関係がないと思われる。以上の結果よりセメントコンクリート試料の内部の損傷である亀裂、砂利化、劣化の原因は微小な有機物であることが明確になったと思われる。

5. コンクリートの劣化、砂利化および亀裂現象の相互の関係

試料の有機物による相互劣化についてさらに詳しく調べるためCTスキャナーで得られた画像について空隙ではないが、水分が多く、CT画像で薄黒くなった「非晶質部分」について以下のように検討した。この「薄黒い部分」は劣化と思われるため、これは劣化としてこの面積を劣化の程度を示すDD値(Degree of deterioration: DD値)として、試料のCTの2次元画像より求めた。

すなわち、劣化の程度を示すDD値は打設後30日で8種類のセメント試料で4.9~20.4%、一方これらの試料の膨張率(図1の試料の上側への膨張率)は1~6.2%であった。膨張率が大きい(カザフ+AE減水剤: 6.2%, 抽出+AE減水剤: 4.2%)はフタル酸エステル化合物(Ps)が多く、層間剥離していると思われる。この結果、打設30日の劣化(DD値)はセメント毎に異なること、また試料の膨張率も異なることが示された。この実験では標準のセメントとして日鉄のポルトランドの普通セメント(A)を使った。このセメント中にフタル酸エステル化合物(Ps)が混入しているため、このセメント(A)についてソックスレー抽出器とクロロフォルムで有機物を除去したセメント(B)とセメント(B)にAE減水剤のボゾリス70を0.25%添加したセメント試料(C)も作成した。しかし、有機物であるリン化合物(PPs)はクロロフォルムでは抽出できない。このため表1から試料Aにはフタル酸エステル化合物が119 μ g/(10gのセメント)が入っていたが、試料Bと試料Cには(3 μ g/(10gのセメント))とほとんどフタル酸エステル化合物(Ps)は入っていなかった。この3種のセメント試料(A, B, C)のDD値はA: 8%, B: 4.9%, C: 9.4%であった(表2参照)。この3種のモルタル試料(試料A, 試料B, および試料C)に入っている、フタル酸エステル化合物(Ps), リン化合物(PPs)およびAE減水剤(AE)だけの単体のDD値を以下のように求めた。試料Bにはリン化合物単体でDD値は4.9%である。試料Aはフタル酸化合物とリン化合物の2つでDD値が8%であるので、セメントAのフタル酸エステル化合物(Ps)だけのDD値は(8% - 4.9% = 3.1%), であり、セメントCのAE減水剤(AE)が入っただけのDD値は(9.4% - 4.9% = 4.5%)となった。これらの有機物のセメントに対する割合は日鉄普通セメントではフタル酸エステル化合物(Ps)が0.0012%, リン化合物(PPs)が0.12%, AE減水剤(AE)が0.25%である。これよりフタル酸エステル化合物(Ps)は極微量でも試

料の劣化(DD値)に極めて大きな影響を与えていることが分かる。すなわち、フタル酸エステル化合物(Ps)の量が少なくても、その劣化の程度(DD値)は他の有機物のリン化合物(PPs)やA E 減水剤(AE)とほぼ同じオーダーである。これより、セメントコンクリートの劣化は極微量のフタル酸エステル化合物(Ps)の影響が極めて大きいことが分かった。その後の研究から炭酸ガスの劣化と異なり、フタル酸エステル化合物(Ps)による試料の劣化はコンクリート中のカルシウム成分と化学反応し、水溶性のフタル酸カルシウムと変化する。この物質は大気中の炭酸ガスを吸って元のフタル酸エステル化合物(Ps)に再度変化する。この化学反応はコンクリート中のカルシウム成分が無くなるまで続く。このため、フタル酸エステル化合物(Ps)が極少量でもこの無限に続く化学反応でセメントコンクリートは劣化から(砂利化)へと進む。この反応(砂利化)は打設後30日でもセメントモルタル試料で観察されたため、この反応は極めて速いと思われる。しかし、この反応は市販のセメント中の極微量の有機物による劣化(砂利化)であるため、コンクリートのモルタル試料自身の呼吸作用で大気中から取り込まれるフタル酸エステル化合物(Ps)やノニルフェニール(NPs)によってモルタル試料はさらに劣化していると思われる。この2つの物質はタイヤ屑、ディーゼル排煙、アスファルト屑に含まれるフタル酸エステル化合物(Ps)やウインドウオッシャ液に含まれるノニルフェニール化合物(NPs)である。

6. 120年モルタルの試料と標準試料A (日鉄普通)の劣化の比較

室内で120年間保管したモルタル試料D(120年モルタル：図2)はセメントとして粘土、珪石、石灰岩の3種だけで作られ、AE減水剤(AE)は一切使われていない。一方標準試料のモルタル試料Aはセメント製造時にリン化合物(PPs)の多い骨粉肉、フタル酸エステル化合物(Ps)が多い廃プラスチック、廃タイヤ、都市焼却灰でセメントが作られ、モルタル作成時にはAE減水剤(AE)が使われている。

表2より120年モルタルDのDD値は1.8%であり、標準試料Aの劣化のDD値は8%であった。

これより120年モルタル試料は標準試料A(打設後30日)と比較すると劣化が少なく、亀裂も少なく、亀裂幅も狭い。セメントコンクリートは表面で見られる亀裂幅が0.2mmとなると、そのコンクリートは補修の対象にな

表2 120年モルタル試料と日鉄普通セメント試料の亀裂や劣化の比較

	120年モルタル (1024Pixel)	試料 A (512Pixel)
空隙(%)	3.25	14.2
DD値(%)	1.8	8
空隙範囲(mm ³)	0.0001~1.0	0.02~10
平均空隙(mm ³)	0.02	0.2
亀裂幅(mm) Color : (全亀裂に対する割合)	0.05(赤: 41.83) 0.1(黄: 48.06) 0.15(緑: 9.44) 0.2(青: 0.66) 0.25(紫: 0.0081)	0.138(赤: 67.6) 0.276(黄: 30.8) 0.414(緑: 1.6) 0.552(青: 0.01)
亀裂幅が0.276 mm以上の 全亀裂の長さに対する割合(%)	0.0081	30.8+1.6+0.01 =32.41
亀裂の比率*	1	32.41/0.0081 =4000
測定した試料の堆積(mm ³)	15625	4574.3
0.276 mm以上の広い亀裂の 長さ(mm)	12.3	5463.5

太字：亀裂幅が0.276mm以上
亀裂の色：3次元亀裂解析(VG Studio MAX2.0 and Exfact Analysis for Porous/Particles 2.0)
*：2つの試料の0.276mm以上の比率

るとされている。
ここでの標準試料AにはA E 減水剤(AE)は入っていない。AE減水剤(AE)が入っているとDD値が大きくなり、かつや亀裂幅も広くなるとと思われる。

7. まとめ

市販のセメント中にはフタル酸エステル化合物(Ps)、リン化合物(PPs)が入っており、この他コンクリート試料の作成時にAE減水剤(AE)が添加されている。これら3種の極微量の有機物が打設30日後でもモルタル試料の内部に亀裂、劣化、および砂利化を発生させている。これらはセメント製造時にセメント材料の1部として添加している、廃プラスチック、廃タイヤ、肉骨粉が原因である。これらの有機物は極少量でも短期間でモルタル試料にこれらの損傷を引き起こし、コンクリートの短寿命化の原因となっている。しかし、粘土、石灰石、珪石のみで製造されたセメントで作ったモルタル試料(120年試料)は120年間室内で保管していてもほとんどこれらの損傷が見当たらない。以上の結果からCT画像の映像から極微量な「有機物の特定」ができるとと思われる。

また、これよりコンクリート構造物は寿命を考えたとき、使用セメントや素材を選ぶことも重要と思われる。